

# Photosensitive element, photosensitive element roll, process for producing resist pattern with the same, resist pattern, substrate with overlying resist pattern, process for producing wiring pattern

**Publication number:** CN1358281 (A)

**Publication date:** 2002-07-10

**Inventor(s):** TATSUO CHIBA [JP]; TATSUYA ICHIKAWA [JP]

**Applicant(s):** HITACHI CHEMICAL CO LTD [JP]

**Classification:**


**- international:** **G03F7/09; G03F7/11; G03F7/027; G03F7/09; G03F7/11; G03F7/027; (IPC1-7): G03F7/004; H05K3/00; G03F70/33**


**- European:** G03F7/09; G03F7/09B; G03F7/11


**Application number:** CN20008009410 20000621


**Priority number(s):** JP19990177587 19990624; JP20000052990 20000229


**Also published as:**

 CN1260617 (C)

 EP1205802 (A1)

 US2006078824 (A1)

 TW274961 (B)

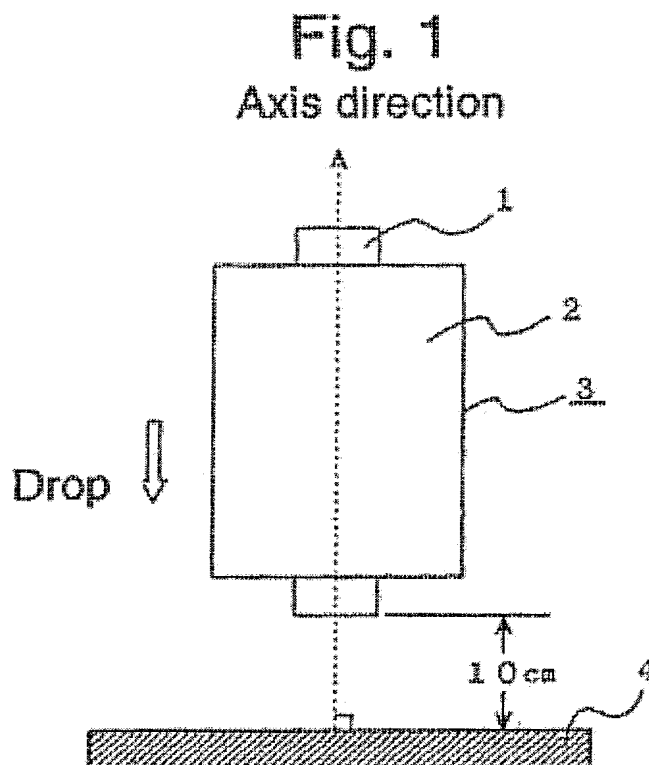
 JP4014872 (B2)

more >>

Abstract not available for CN 1358281 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 1205802 (A1)**

There are disclosed a photosensitive element comprising a support film which comprises a biaxially oriented polyester film and a photosensitive resin composition layer formed on one surface of the polyester film, wherein a resin layer containing fine particles is formed on the opposite surface of the support film to which the photosensitive resin composition layer is formed, and said photosensitive resin composition comprises (A) a binder polymer having a carboxyl group, (B) a photopolymerizable compound having at least one polymerizable ethylenically unsaturated group in the molecule, and (C) a photopolymerization initiator, a photosensitive element roll, a process for the preparation of a resist pattern using the same, the resist pattern, a resist pattern-laminated substrate, a process for the preparation of a wiring pattern and the wiring pattern.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G03F 7/004

G03F 7/033 H05K 3/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00809410.1

[43] 公开日 2002 年 7 月 10 日

[11] 公开号 CN 1358281A

[22] 申请日 2000.6.21 [21] 申请号 00809410.1

[30] 优先权

[32] 1999.6.24 [33] JP [31] 177587/99

[32] 2000.2.29 [33] JP [31] 52990/00

[86] 国际申请 PCT/JP00/04028 2000.6.21

[87] 国际公布 W000/79344 日 2000.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.24

[71] 申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 千叶达男 市川立也

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

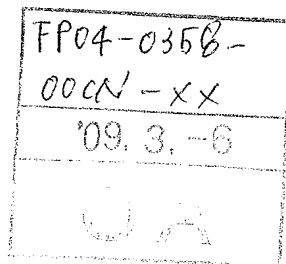
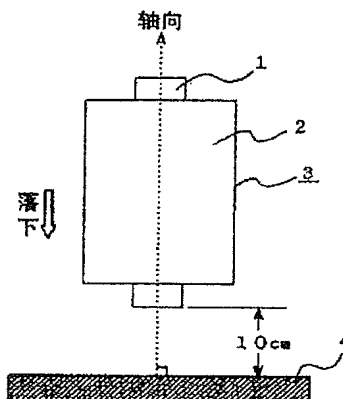
代理人 黄永奎

权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 感光元件、感光元件辊、使用其的抗蚀图形的制法、抗蚀图形、抗蚀图形的积层片、布线图形的制法及布线图形

[57] 摘要

本发明提供一种感光元件、感光元件辊、使用其的抗蚀图形的制法、抗蚀图形、抗蚀图形的积层基片、布线图形的制法及布线图形，在由双轴取向聚酯膜及其一面上具有感光性树脂组合物层的支撑膜所构成的感光元件中，在与形成该支撑膜的所述感光性树脂组合物层的面的对面上具有含微粒子的树脂层，所述感光性树脂组合物为(A)含羧基的粘合剂聚合物、(B)分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，以及(C)光聚合引发剂所构成。



技术部 2708 X/Y 00 01

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种感光元件，由在双轴取向聚酯膜及其一面上具有感光性树脂  
5 组合物层的支撑膜构成，其特征是，在与形成该支撑膜的所述感光性树  
脂组合物层的面的对面上具有含微粒子的树脂层，所述感光性树脂组  
合物含有：

(A) 含羧基的粘合剂聚合物；

(B) 分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，

10 以及

(C) 光聚合引发剂。

2. 一种感光元件，在支撑膜上具有感光性树脂组合物层，支撑膜横  
向的 200℃、30 分钟的热收缩率为 0.00—4.00%，所述感光性树脂组合物  
含有：

15 (A) 含羧基的粘合剂聚合物；

(B) 分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，

以及

(C) 光聚合引发剂。

3. 根据权利要求 2 所述的感光元件，支撑膜横向的 150℃、30 分钟  
20 的热收缩率为 0.00—0.20%。

4. 根据权利要求 2 所述的感光元件，支撑膜横向的 105℃、30 分钟  
的热收缩率为 0.00—0.20%。

5. 一种感光元件，在支撑膜上具有感光性树脂组合物层，支撑膜横  
向的 150℃、30 分钟的热收缩率为 0.00—0.20%，所述感光性树脂组合物  
25 含有：

(A) 含羧基的粘合剂聚合物；

(B) 分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，

以及

(C) 光聚合引发剂。

30 6. 根据权利要求 5 所述的感光元件，支撑膜横向的 105℃、30 分钟

的热收缩率为 0.00—0.20%。

7. 一种感光元件，支撑膜上具有感光性树脂组合物层，支撑膜的水的接触角 (°) 应满足下列数式 (1)：

$$(\text{X 面的接触角}) / (\text{Y 面的接触角}) > 1.1 \quad (1)$$

5 X 面：涂布、干燥感光性树脂组合物的面；

Y 面：涂布、干燥感光性树脂组合物面对侧的面；

所述感光树脂组合物含有：

(A) 含羧基的粘合剂聚合物；

(B) 分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，

10 以及

(C) 光聚合引发剂。

8. 根据权利要求 2 所述的感光元件，支撑膜为在双轴取向聚酯膜的一侧面上积层了含微粒子树脂层的支撑膜，在已形成所述树脂层的对面上涂布、干燥感光性树脂组合物层。

15 9. 根据权利要求 1 所述的感光元件，微粒子的平均粒径为 0.01—5.0 $\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的感光元件，含有微粒子的树脂层厚度为 0.05—5.0 $\mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求 1 所述的感光元件，支撑膜的浊度为 0.01—5.0%。

20 12. 根据权利要求 1 所述的感光元件，支撑膜纵向的 105℃、30 分钟的热收缩率为 0.30—0.60%。

13. 根据权利要求 1 所述的感光元件，支撑膜纵向的 150℃、30 分钟的热收缩率为 1.00—1.90%。

25 14. 根据权利要求 1 所述的感光元件，支撑膜纵向的 200℃、30 分钟的热收缩率为 3.00—6.50%。

15. 根据权利要求 1 所述的感光元件，(A) 含有羧基的粘合剂聚合物的重均分子量为 20,000—300,000。

16. 根据权利要求 1 所述的感光元件，(A) 含有羧基的粘合剂聚合物的酸值为 50—300mg KOH / g。

30 17. 根据权利要求 1 所述的感光元件，作为 (B) 光聚合性化合物含

有双酚 A 类（甲基）丙烯酸酯化合物。

18. 根据权利要求 1 所述的感光元件，作为（C）光聚合引发剂含有 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

19. 根据权利要求 1 所述的感光元件，（A）成分、（B）成分及（C）成分的配合量为：

（A）成分对（A）成分及（B）成分的总量 100 重量份为 40—80 重量份；

（B）成分对（A）成分及（B）成分的总量 100 重量份为 20—60 重量份，以及

（C）成分对（A）成分及（B）成分的总量 100 重量份为 0.01—20 重量份。

20. 一种感光元件辊，是将权利要求 1—19 任一项所述的感光元件卷绕在卷芯上的感光元件辊。

21. 一种感光元件辊，将感光元件卷绕在卷芯上，使所述卷芯的轴向与冲突面成垂直的方式，将所述感光元件辊由冲突面 10cm 高度 5 次自然落下后的感光元件辊端面的卷绕误差高度为 1mm 以下。

22. 一种抗蚀图形的制法，其特征是，将权利要求 1—20 任一项所述的感光元件在电路形成用基片上以感光性树脂组合物层粘接的方式积层，以图像状照射活性光线，使曝光部分光固化，通过显影除去未曝光部分。

23. 一种抗蚀图形，由权利要求 22 所述的抗蚀图形的制法制造。

24. 一种抗蚀图形，抗蚀图形侧面的凹凸为 0—3.0 $\mu\text{m}$ 。

25. 一种抗蚀图形，抗蚀图形侧面的中线中大于 3.0 $\mu\text{m}$  的凹凸数为 0—5 个 / 4mm。

26. 一种抗蚀图形，抗蚀图形侧面的算术平均粗度（Ra）为 0—2.0 $\mu\text{m}$ 。

27. 根据权利要求 26 所述的抗蚀图形，抗蚀图形侧面的最大高度（Ry）为 0—3.0 $\mu\text{m}$ 。

28. 一种抗蚀图形，抗蚀图形侧面的最大高度（Ry）为 0—3.0 $\mu\text{m}$ 。

29. 根据权利要求 24—28 任一项所述的抗蚀图形，抗蚀图形的宽度为 1 $\mu\text{m}$  以上。

30. 根据权利要求 24—28 任一项所述的抗蚀图形, 抗蚀图形的高度为  $1\text{--}150\mu\text{m}$  以上。

31. 一种抗蚀图形积层基片, 在电路形成用基片上形成有权利要求 24—28 任一项所述的抗蚀图形。

5 32. 一种布线图形的制法, 其特征是, 蚀刻或电镀权利要求 31 所述的抗蚀图形积层片。

33. 一种布线图形, 由权利要求 32 所述的布线图形的制法制造。

34. 一种布线图形, 布线图形侧面的凹凸为  $0\text{--}3.0\mu\text{m}$ 。

10 35. 一种布线图形, 在布线图形侧面的中线中大于  $3.0\mu\text{m}$  的凹凸数为  $0\text{--}5$  个 /  $4\text{mm}$ 。

36. 一种布线图形, 布线图形的侧面的算术粗度 ( $R_a$ ) 为  $0\text{--}2.0\mu\text{m}$ 。

37. 根据权利要求 36 所述的布线图形, 布线图形侧面的最大高度 ( $R_y$ ) 为  $0\text{--}3.0\mu\text{m}$ 。

38. 一种布线图形, 布线图形侧面的最大高度 ( $R_y$ ) 为  $0\text{--}3.0\mu\text{m}$ 。

15 39. 根据权利要求 34—38 任一项所述的布线图形, 布线图形的宽度为  $1\mu\text{m}$  以上。

40. 根据权利要求 34—38 任一项所述的布线图形, 布线图形的高度为  $0.01\text{--}200\mu\text{m}$ 。

5 感光元件、感光元件辊、使用其的抗蚀图形的制法、抗蚀图形、  
抗蚀图形的积层片、布线图形的制法及布线图形

## 技术领域

本发明涉及感光元件、感光元件辊、使用其的抗蚀图形的制法、抗蚀图形、抗蚀图形的积层片、布线图形的制法及布线图形。

10

## 背景技术

过去，在印刷布线板的制造、金属的精密加工等领域中，作为用于蚀刻和电镀等的抗蚀材料，广泛地使用感光性树脂组合物及感光元件。

15 感光元件通常由光透过性的支撑膜、感光性树脂组合物层、保护膜三层构成。作为其使用方法一般可举出如下的方法，即，首先剥离保护膜后，感光性树脂层以直接接触进行压接（层压），粘接在光透过性膜上形成图形的底片，照射（曝光）活性光线（多半使用紫外线），然后喷射有机溶剂或碱水溶液，除去不需要部分，以此形成（显影）抗蚀图形。尤其从环境等方面出发，要求作为显影液使用碱水溶液。

20 近年来，正在推进电子机器的小型化和轻量化。印刷布线板也要求电路的微细化、抗蚀图形也要求细线化，感光元件也要求高分辨率化。然而，已有的由三层结构构成的感光性元件不能满足这种要求。即，由于通过光透过性支撑膜进行曝光，所以为了得到高分辨率，需要将该膜的厚度尽可能地作薄。另一方面，为了发挥作为涂布感光性树脂组合物时的支撑体的作用要求其具有一定程度的自身保持性，一般需要有 15—  
25  $25\mu\text{m}$  的厚度。因此，使用已有的等级的光透过性支撑膜，则达不到高分辨率要求，这就是现状。

针对这些要求，为了达到高分辨率，进行了各种试验。例如，可举出：在曝光前，剥离支撑膜，在感光性树脂组合物层上直接粘合底片的方法。通常，感光性树脂组合物层以粘合在基材上的方式保持一定程度  
30

的粘合性。因此，若直接地适用该法，则有下列问题，即，底片与感光性树脂组合物层粘合，难于剥离底片，降低作业性，感光树脂污染底片，由于阻碍了空气中的氧，感光度下降等问题。

5 因此，作为改进这种方法的试验，将感光性树脂组合物层作成 2 层以上，并将与底片直接接触的层作成非粘合性层（特开昭 61-31855 号公报、特开平 1-221735 号公报、特开平 2-230149 号公报等）。然而，这种方法为了使感光性树脂组合物层多层化，涂布要花时间，而且对感光度下降也不起作用。

10 此外，作为另一种方法，在感光性树脂组合物层上设置中间层，以克服这些缺点的试验公开于特公昭 56-40824 号公报、特公昭 55-501072 号公报、特公昭 54-12215 号公报、特公昭 47-469 号公报、特公昭 59-97138 号公报、特公昭 59-216141 号公报、特公昭 63-197942 号公报等。然而，所有这些专利文献均必需在支撑膜与感光性树脂组合物层之间设置中间层，涂布也需花费时间，而且对薄的中间层难于处理。

15 本发明的目的是，提供一种抗蚀图形侧面锯齿形刻纹性、抗蚀图形上面的平整性、分辨率、粘合性、碱显影性、生产率及作业性优异、不良腐蚀数少的感光元件。

本发明的目的是，还提供一种发挥上述效果、抗蚀图形侧面锯齿形刻纹性优异的感光元件。

20 本发明的目的是，还提供一种发挥上述效果、分辨率优异的感光性元件。

本发明的目的是，还提供一种除上述效果外，层压时感光元件的尺寸变化性优异的感光元件。

25 本发明的目的是，还提供一种除上述发明效果外，抗蚀固化后的膜强度优异的感光性元件。

本发明的目的是，还提供一种除上述发明效果外，剥离性优异的感光元件。

本发明的目的是，还提供一种除上述效果外，耐电镀性优异的感光元件。

30 本发明的目的是，还提供一种除上述效果外，粘合性优异的感光元



件。

本发明的目的是，还提供一种除上述效果外，保管时的冷流性优异的感光元件。

5 本发明的另一目的是，还提供一种抗蚀图形的侧面锯齿形刻纹性、抗蚀图形上面的平整性、分辨率、粘合性、碱显影性、输送时卷绕误差性、生产率及作业性优异、不良腐蚀数少的感光元件辊。

本发明的目的是，提供一种抗蚀图形的侧面锯齿形刻纹性、抗蚀图形上面的平整性、分辨率、粘合性、碱显影性、输送时卷绕误差性、生产率及作业性优异、不良腐蚀数少的感光元件辊。

10 本发明的再另一目的是，抗蚀图形的侧面锯齿形刻纹性、抗蚀图形上面的平整性、分辨率、粘合性、生产率及作业性优异、不良腐蚀数少的抗蚀图形的制法。

15 本发明的再一目的是，提供一种抗蚀图形的侧面锯齿形刻纹性、抗蚀图形上面的平整性、分辨率、粘合性、生产率及作业性优异、不良腐蚀数少的抗蚀图形。

本发明的再一目的是，提供一种抗蚀图形的侧面锯齿形刻纹性、抗蚀图形上面的平整性、分辨率、粘合性、生产率及作业性优异、不良腐蚀数少的抗蚀图形积层基片。

20 本发明的再一目的是，提供一种布线图形的侧面锯齿形刻纹性、电阻及线美观优异的布线图形的制造方法。

本发明的再一目的是，提供一种布线图形的侧面锯齿形刻纹性、电阻及线美观优异的布线图形。

## 发明内容

25 本发明涉及一种感光元件，由在双轴取向聚酯膜及其一面上具有感光性树脂组合物层的支撑膜构成，其特征是，在与形成该支撑膜的所述感光树脂组合物层的面的对面上具有含微粒子的树脂层，所述感光性树脂组合物含有：

(A) 含有羧基的粘合剂聚合物；

30 (B) 分子中有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合

物，以及

(C) 光聚合引发剂。

还有，本发明涉及一种感光元件，在支撑膜上具有感光性树脂组合  
物层，支撑膜横向的 200℃、30 分钟的热收缩率为 0.00—4.00%，所述感  
5 光性树脂组合物含有：

(A) 含羧基的粘合剂聚合物；

(B) 分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，

以及

(C) 光聚合引发剂。

10 还有，本发明涉及所述的感光元件，其支撑膜横向的 150℃、30 分  
钟的热收缩率为 0.00—0.20%。

还有，本发明涉及所述的感光元件，其支撑膜横向的 150℃、30 分  
钟的热收缩率为 0.00—0.20%。

15 还有，本发明涉及一种感光元件，在支撑膜上具有感光性树脂组合  
物层，支撑膜横向的 150℃、30 分钟的热收缩率为 0.00—0.20%，所述感  
光性树脂组合物含有：

(A) 含羧基的粘合剂聚合物；

(B) 分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，

以及

20 (C) 光聚合引发剂。

还有，本发明涉及一种感光元件，支撑膜横向的 105℃、30 分钟的  
热收缩率为 0.00—0.20%。

还有，本发明涉及一种感光元件，在支撑膜上具有感光性树脂组合  
物层，支撑膜水的接触角 (°) 应满足下列数式 (1)：

25 
$$(\text{X 面的接触角}) / (\text{Y 面的接触角}) > 1.1 \quad (1)$$

X 面：涂布、干燥感光性树脂组合物的面；

Y 面：与涂布、干燥感光性树脂组合物面对侧的面；

所述感光树脂组合物含有：

(A) 含羧基的粘合剂聚合物；

30 (B) 分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，

以及

(C) 光聚合引发剂。

还有，本发明涉及所述的感光元件，支撑膜为在双轴取向聚酯膜的一侧面上积层了含微粒子树脂层的支撑膜，在已形成所述树脂层的对面上涂布、干燥感光性树脂组合物层。

还有，本发明涉及所述的感光元件，微粒子的平均粒径为  $0.01\text{—}5.0\mu\text{m}$ 。

还有，本发明涉及所述的感光元件，含有微粒子的树脂层厚度为  $0.05\text{—}5.0\mu\text{m}$ 。

10 还有，本发明涉及所述的感光元件，支撑膜的浊度为  $0.01\text{—}5.0\%$ 。

还有，本发明涉及所述的感光元件，支撑膜纵向的  $105^{\circ}\text{C}$ 、30 分钟的热收缩率为  $0.30\text{—}0.60\%$ 。

还有，本发明涉及所述的感光元件，支撑膜纵向的  $150^{\circ}\text{C}$ 、30 分钟的热收缩率为  $1.00\text{—}1.90\%$ 。

15 还有，本发明涉及所述的感光元件，支撑膜纵向的  $200^{\circ}\text{C}$ 、30 分钟的热收缩率为  $3.00\text{—}6.50\%$ 。

还有，本发明涉及所述的感光元件，(A) 含有羧基的粘合剂聚合物的重均分子量为  $20,000\text{—}300,000$ 。

20 还有，本发明涉及所述的感光元件，(A) 含有羧基的粘合剂聚合物的酸值为  $50\text{—}300\text{mg KOH} / \text{g}$ 。

还有，本发明涉及所述的感光元件，作为 (B) 光聚合性化合物含有双酚 A 类 (甲基) 丙烯酸酯化合物。

还有，本发明涉及所述的感光元件，作为 (C) 光聚合引发剂含有 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

25 还有，本发明涉及所述的感光元件，(A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分的配合量为：

(A) 成分对 (A) 成分及 (B) 成分的总量 100 重量份为  $40\text{—}80$  重量份；

30 (B) 成分对 (A) 成分及 (B) 成分的总量 100 重量份为  $20\text{—}60$  重量份，以及

形成了该支撑膜的所述感光性树脂组合物层的面的对面上有含微粒子的树脂层，所述感光性树脂组合物为含有（A）含羧基的粘合剂聚合物、和（B）分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，以及（C）光聚合引发剂所构成。

5 本发明的感光元件的第 2 特征为：在支撑膜上具有感光性树脂组合物层的感光元件中，支撑膜横向的 200℃、30 分钟的热收缩率为 0.00—4.00%，所述感光性树脂组合物含有：（A）含羧基的粘合剂聚合物；和（B）分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，以及（C）光聚合引发剂所构成。

10 本发明的感光元件的第 3 特征为：在支撑膜上具有感光性树脂组合物层的感光元件中，支撑膜横向的 150℃、30 分钟的热收缩率为 0.00—0.20%，所述感光性树脂组合物含有：（A）含羧基的粘合剂聚合物；和（B）分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，以及（C）光聚合引发剂所构成。

15 本发明的感光元件的第 4 特征为：在支撑膜上具有感光性树脂组合物层的感光元件中，支撑膜的水的接触角（°）满足所述式（1），所述感光性树脂组合物含有：（A）含羧基的粘合剂聚合物；和（B）分子内有至少一种可聚合的烯类不饱和基团的光聚合性化合物，以及（C）光聚合引发剂所构成。

20 本发明的感光元件的第 1 特征中的支撑膜，在双轴取向聚酯膜的一方的面上积层含微粒子的树脂层，第 2 感光元件、第 2 感光元件及第 4 感光元件最好也是上述结构的支撑膜。

上述微粒子的平均粒径以 0.01—5.0μm 为优选，以 0.02—4.0μm 为更优选，以 0.03—3.0μm 为特优选。该平均粒径未满足 0.01μm，则有作业性变差的倾向，若超过 5.0μm，则有产生分辨率及感光度下降的倾向。

上述微粒子的配合量，例如按照构成树脂层的基底树脂、微粒子的种类以及平均半径、所希望的物理性质等为不同的优选配合量。

作为上述微粒子的，可举出例如二氧化硅、高岭土、滑石、三氧化二铝、磷酸钙、二氧化钛、碳酸钙、硫酸钡、氟化钙、氟化锂、沸石、硫化钼等无机粒子、交联高分子粒子、草酸钙等的有机粒子等。从透明性

的观点出发，优选二氧化硅粒子。这些微粒子可单独或者将其两种以上组合使用。

作为构成含有所述微粒子树脂层的基底树脂，可举出例如聚酯类树脂、聚氨酯类树脂、丙烯酸类树脂，以及这些树脂的混合物及其共聚物。

5     所述的树脂层厚度以  $0.01\text{—}5.0\mu\text{m}$  为优选，以  $0.05\text{—}3.0\mu\text{m}$  为更优选，以  $0.1\text{—}2.0\mu\text{m}$  为特别优选，以  $0.1\text{—}1.0\mu\text{m}$  为最优选。在该厚度未满足  $0.01\mu\text{m}$ ，具有得不到本发明效果的倾向，若超过  $5.0\mu\text{m}$ ，则有聚酯膜的透明性变差、感光度及分辨率差的倾向。

10     在所述双轴取向聚酯膜的一方的面上，作为积层所述树脂层的方法无特别限制，可举出例如涂布方法。

作为构成所述双轴取向聚酯膜的聚酯类树脂，可举出例如以聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等芳香族二羧酸类与二元醇类作为构成的成分的芳香族线形聚酯、和以脂肪族二羧酸类和二元醇类作为构成成分的脂肪族线形聚酯，以及由这些共聚物等的聚酯等为主构成的聚酯类树脂等。这些聚酯类树脂可以单独或者

15     将其两种以上组合使用。

在积层上述树脂层的双轴取向聚酯膜中也可以含有微粒子，作为上述的微粒子可列举例如与上述树脂层中所含有的微粒子相同的微粒子。其含量以  $0\text{—}80\text{ppm}$  为优选，以  $0\text{—}60\text{ppm}$  为更优选，以  $0\text{—}40\text{ppm}$  为特别优选。若这种含量超过  $80\text{ppm}$ ，则有聚酯膜的全部透明性下降、分辨率及感光度降低的倾向。

20     所述双轴取向聚酯膜的制法无特别限定，例如，可使用双轴拉伸方法等。并且，在未拉伸膜或单轴拉伸膜一方的面上形成所述的树脂层后，也可以进一步拉伸制成支撑膜。

25     所述双轴取向树脂膜的厚度以  $1\text{—}100\mu\text{m}$  为优选，以  $1\text{—}50\mu\text{m}$  为更优选，以  $1\text{—}30\mu\text{m}$  为特优选，而最好为  $10\text{—}30\mu\text{m}$ 。在该厚度未满足  $1\mu\text{m}$  时，则有容易制造性和容易得到性变差的倾向，若超过  $100\mu\text{m}$ ，则有廉价性变差的倾向。

30     本发明的感光元件的第 2 特征中的支撑膜，支撑膜横向的  $200^\circ\text{C}$ 、30 分钟的热收缩率为  $0.00\text{—}4.00\%$ ，第 1 感光元件、第 3 感光元件及第 4 感

上述支撑膜的厚度以 1—100 $\mu\text{m}$  为优选，以 1—50 $\mu\text{m}$  为更优选，以 1—30 $\mu\text{m}$  为特优选，以 10—30 $\mu\text{m}$  为极优选。该厚度未满足 1 $\mu\text{m}$  时，则有发生机械强度下降、涂布时聚合物膜破坏等问题的倾向，若超过 100 $\mu\text{m}$ ，则有分辨率降低和价格变高的倾向。

5 本发明的第 1 感光元件，在双轴取向聚酯膜的一方的面上，将积层含有微粒子树脂层的聚酯膜作成了支撑膜，在形成上述树脂层的对面上可通过涂布、干燥感光性树脂组合物层而得到。上述涂布可通过辊筒涂布、点涂布、凹板印刷辊涂布、刮涂气刀式涂布、棒式涂布等已知的方法进行。另外，干燥可在 80—150 $^{\circ}\text{C}$  进行 5—30 分钟。

10 还有，本发明的第 2 感光元件及第 3 感光元件在上述支撑膜一方的面上根据需要有含微粒子树脂层时，在形成上述树脂层的对面上可通过涂布、干燥感光性树脂组合物层得到。上述涂布及干燥，可举出与第 1 感光元件的涂布及干燥例示出的方法相同。

15 本发明中的 (A) 具有羧基的粘合剂聚合物，可通过使具有羧基的聚合性单体与其他聚合性单体自由基聚合制造。

20 作为具有羧基的聚合性单体可举出，例如 (甲基) 丙烯酸、 $\alpha$ -溴 (甲基) 丙烯酸、 $\alpha$ -氯 (甲基) 丙烯酸、 $\beta$ -呋喃基 (甲基) 丙烯酸、 $\beta$ -苯乙烯基 (甲基) 丙烯酸、马来酸、马来酸酐、马来酸一甲酯、马来酸一乙酯、马来酸一异丙酯等马来酸单酯、富马酸、桂皮酸、 $\alpha$ -氰基桂皮酸、衣康酸、巴豆酸、丙炔酸等。

25 作为其他聚合性单体无特别限定，可举出例如：苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等的  $\alpha$  位或芳香环中被取代的可聚合的苯乙烯衍生物、双丙酮丙烯酰胺等丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯基-n-丁基醚等乙烯醇的酯类、(甲基) 丙烯酸烷基酯、(甲基) 丙烯酸四氢糠醛酯、(甲基) 丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、2,2,2-三氟乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基 (甲基) 丙烯酸酯等。

作为上述 (甲基) 丙烯酸烷基酯，可举出例如下列通式 (1) 所示的化合物：



5 式中  $\text{R}^1$  表示为氢原子或甲基， $\text{R}^2$  表示为碳数 1—12 的烷基。

这些化合物中的烷基可由羟基、环氧基、卤代基等所取代。

作为上述通式 (1) 中的  $\text{R}^2$  所表示的碳数 1—12 的烷基，可举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基及其结构异构体。

10 作为上述通式 (1) 所表示的单体可举出，例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸 2-乙己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一酯、(甲基)丙烯酸十二酯等。这些单体可  
15 单独或者将基两种以上组合使用。

还有，本发明中的 (A) 成分粘合剂聚合物从可绕性观点出发，最好是使其含有将苯乙烯或苯乙烯衍生物作为聚合性单体。

为了使粘接性与剥离性良好，将上述苯乙烯或苯乙烯衍生物作为共聚成分，以含 0.1—30wt% 为优选，以含 1—28wt% 为更优选，以含 1.5—  
20 27wt% 为特优选。在该含量未满足 0.1wt% 时，有粘接性变差的倾向，若超过 30wt%，则有剥离片变大，剥离时间变长的倾向。

这些粘合剂聚合物可以单独或将其两种以组合使用。作为将两种以上组合使用时的粘合剂聚合物，可举出例如由不同的共聚成分组成的两种以上的粘合剂聚合物、不同重均分子量的两种以上的粘合剂聚合物、  
25 不同分散度的两种以上的粘合剂聚合物。

还有，本发明中 (A) 含有羧基的粘合剂聚合物从涂膜性及分辨率观点出发，以重均分子量 20,000—300,000 为优选，以 25,000—200,000 为更优选，以 30,000—150,000 为特优选。在该重均分子量未满足 20,000 时，则有耐显影液性下降的倾向，若超过 300,000，则有显影时间变长的倾向。  
30 还有，在本发明中，重均分子量由凝胶渗透色谱测定，为使用标准聚苯

乙烯校正曲线换算的值。

还有，本发明中的(A)含有羧基的粘合剂聚合物的酸值以 50—300mg KOH / g 为优选，以 60—250mg KOH / g 为更优选，以 70—200mg KOH / g 为特优选。在该酸值未满足 50mg KOH / g 时，则有显影时间变长的倾向，若超过 300mg KOH / g，则有光固化的抗蚀的耐显影性降低的倾向。

作为本发明的(B)分子内至少一个可聚合的烯类不饱和基团的可光聚合性化合物，虽然可以列举的有，例如，由多元醇与 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和羧酸反应得到的化合物、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧多乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧多丙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧多乙氧基)苯基]丙烷等双酚 A 类(甲基)丙烯酸酯化合物；由含缩水甘油基的化合物与 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和羧酸反应得到的化合物、含氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物等氨基甲酸酯单体、壬基苯基二氧戊环(甲基)丙烯酸酯、 $\gamma$ -氯- $\beta$ -羟丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯酰氧乙基-O-苯二甲酸酯、 $\beta$ -羟乙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯酰氧乙基-O-苯二甲酸酯、 $\beta$ -羟丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯酰氧乙基-O-苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸烷基酯等，不过，以双酚 A 类(甲基)丙烯酸酯化合物或含氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物为必须成分者为优选。它们可以单独或 2 种以上组合使用。

作为上述的由多元醇与 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和羧酸反应得到的化合物，列举的有，例如，乙烯基数为 2—14 的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙烯基数为 2—14 的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷四乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷五乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、丙烯基数为 2—14 的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

作为上面所述 $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和羧酸列举的有，例如，(甲基)丙烯酸等。

作为上面所述，2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧多乙氧基)苯基]丙烷列举的有，例如，2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧二乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧三乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧四



乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧五乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧六乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧七乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧八乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧九乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧十乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧十一乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧十二乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧十三乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧十四乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧十五乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧十六乙氧基)苯基]丙烷等，2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧五乙氧基)苯基]丙烷可以在市场上买到，其商品名为 BPE-500，由新中村化学工业株式会社制的，2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧十五乙氧基)苯基]丙烷也可以在市场上买到，其商品名为 BPE-1300，也是由新中村化学工业株式会社制的。这些化合物被单独或 2 种以上组合使用。

作为上面所述的 2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧多乙氧多丙氧基)苯基]丙烷、例如，2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧二乙氧八丙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧四乙氧四丙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧六乙氧六丙氧基)苯基]丙烷等。它们被单独或 2 种以上组合使用。

作为上面所述的含缩水甘油基的化合物列举的有，例如，三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚酯、2,2-二[4-(“甲基”丙烯基氧-2-羟基丙氧基)苯基]等。

作为上面所述的氨基甲酸酯单体列举的有，例如，在 $\beta$ 位有 OH 基的(甲基)丙烯基单体与异佛尔酮二异氰酸酯、2,6-亚甲基苯基二异氰酸酯、2,4-亚甲基苯基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等二异氰酸酯化合物的加成化合物；三[(甲基)丙烯基氧四乙二醇异氰酸酯]六亚甲基异氰脲酸酯、EO 改性氨基甲酸二(甲基)丙烯酸酯、EO,PO 改性氨基甲酸二(甲基)丙烯酸酯等，其中，EO 表示乙烯氧化物，EO 改性化合物有氧化乙烯基链段。PO 表示丙烯氧化物，PO 改性化合物有氧化丙烯基链段。

作为 EO 改性氨基甲酸二(甲基)丙烯酸酯列举有，例如，新中村化学工业株式会社制的商品名为 UA-11 的产品等。还有，作为 EO,PO

改性氨基甲酸二（甲基）丙烯酸酯列举有，例如，新中村化学工业株式会社制的商品名为 UA-13 的产品等。

作为上面所述的（甲基）丙烯酸烷基酯列举的有，例如，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基乙酯等。

它们被单独或 2 种以上组合使用。

作为本发明中的（B）成分的光聚合引发剂，列举的有，例如，二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮（米虫酮）、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1、2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉代丙酮-1 等芳香酮；2-乙基蒽醌、萘醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-苯并蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、1-氯代蒽醌、2-甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、2-甲基-1,4-萘醌、2,3-二甲基蒽醌等醌类；苯偶因甲醚、苯偶因乙醚、苯偶因苯醚等偶因醚类化合物；苯偶因、甲基丙偶因、乙基苯偶因等苯偶因化合物；苯偶酰二甲基缩酮等苯偶酰衍生物；2-(o-氯代苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(o-氯代苯基)-4,5-(甲氧苯基)咪唑二聚物、2-(o-氟代苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(o-甲氧苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(p-甲氧苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等的 2,4,5-三芳基咪唑二聚物；9-苯基吡啶、1,7-二(9,9'-吡啶左)庚烷等吡啶衍生物；N-苯基甘氨酸、N-苯基甘氨酸衍生物；香豆素类化合物等。

还有，两个 2,4,5-三芳基咪唑的芳基取代基既可给予相同的对称化合物，也可以给不同的非对称化合物。

还有，如使二乙基噻吨酮与二甲氨基安息香酸的组合那样，也可以使用噻吨酮类化合物与叔胺化合物组合。

还有，从粘接性与感光度的观点来看，2,4,5-三芳基咪唑二聚物为更优选。这些化合物可以单独或者将其两种以上组合使用。

本发明中（A）成分配合量对（A）成分及（B）成分 100 重量份，以 50—70 重量份为优选，以 55—65 重量份为更优选，在该配合量未满 40 重量份而用作感光元件时，有涂膜性变差的倾向，若超过 80 重量份，则有光固化性变为不充分的倾向。

本发明中 (B) 成分配合量对 (A) 成分及 (B) 成分 100 重量份, 以 30—50 重量份为优选, 以 35—45 重量份为更优选, 在该配合量未 20 重量份时, 则有光固化性不充分的倾向, 若超过 60 重量份, 则有涂膜性变坏的倾向。

5 本发明中 (C) 成分配合量对 (A) 成分及 (B) 成分 100 重量份, 以 0.01—20 重量份为优选, 以 0.05—10 重量份为更优选, 以 0.1—5 重量份为特优选, 在该配合量未 0.01 重量份时, 则有感光度变为不充分的倾向, 若超过 20 重量份, 则有分辨率变坏的倾向。

10 还有, 在本发明的感光树脂组合物中, 根据需要, 可对 (A) 成分及 (B) 成分的总量 100 重量份分别含有 0.01—20 重量份的孔雀绿等染料、无色尤胆紫等光发色剂、防止热发色剂、P-甲苯磺酰胺等增塑剂、颜料、填充剂、消泡剂、阻燃剂、隐定剂、增粘剂、矫正剂、促进剥离剂、抗氧剂、香料、成像剂和热交联剂等。这些添加剂可以单独或者组合两种以上使用。

15 本发明中的感光性树脂组合物根据需要可溶解于甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、甲苯、N-二甲基磺酰胺等溶剂或其混合溶剂中, 制成固形部分 30—60wt% 的溶液, 进行涂布。

20 还有, 感光性树脂组合物层的厚度根据用途不同而不同, 干燥后的厚度以 1—200 $\mu\text{m}$  为优选, 以 1—100 $\mu\text{m}$  为更优选, 以 1—30 $\mu\text{m}$  为特优选。在该厚度未 1 $\mu\text{m}$  时, 有用工业方法涂布困难的倾向, 超过 200 $\mu\text{m}$ , 则有抗蚀底部光固化性变坏的倾向。

25 由如此得到的感光性树脂组合物层与支撑膜两层构成的本发明感光元件, 例如, 在其直接的或感光性树脂组合物层的另一面 (与支撑膜存在的面的对面) 上再积层保护膜, 卷绕在卷芯上加以贮藏。这时最好是使支撑膜卷绕成最外侧, 卷绕时的卷绕速度及卷绕张力等可适当决定。作为上述保护膜, 可列举有, 例如聚乙烯、聚丙烯等非性活性的聚烯烃膜等, 但从感光性树脂组合物层的剥离性的观点出发, 最好是聚乙烯膜。并且, 从气孔的发生性观点出发, 最好使用低失透现象的保护膜。在上述辊型的感光元件辊的端面上, 从保护端面的观点出发, 最好设置端面  
30 隔离装置, 从耐边缘熔化的观点出发, 最好设置防湿端面的隔离装置。